

14P20 Rec'd PCT/FR 04 AUG 2006

COMPOSITION A BASE D'OR ET D'UN OXYDE REDUCTIBLE, PROCEDE
DE PREPARATION ET UTILISATION COMME CATALYSEUR, NOTAMMENT
POUR L'OXYDATION DU MONOXYDE DE CARBONE

5 La présente invention concerne une composition à base d'or et d'un oxyde réductible, son procédé de préparation et son utilisation comme catalyseur, notamment pour l'oxydation du monoxyde de carbone.

10 Il existe déjà des catalyseurs à base d'or qui sont utilisés notamment dans des procédés d'oxydation du CO. Par ailleurs, un certain nombre de ces procédés d'oxydation se déroulent à des températures relativement basses, par exemple inférieures à 250°C, notamment dans des réactions de conversion du gaz à l'eau (water gas shift). On cherche même à oxyder le CO à la température ambiante, par exemple dans des procédés de traitement de l'air, et/ou dans des conditions dures telles que des vitesses volumiques
15 horaires (vvh) très élevées, c'est le cas par exemple du traitement des fumées de cigarettes.

Les catalyseurs disponibles actuellement et qui sont utilisables d'un point de vue économique ne présentent pas des performances suffisantes pour répondre à ce besoin.

20 L'objet de l'invention est de fournir des catalyseurs efficaces à températures faibles et/ou à vvh élevées.

Dans ce but, la composition de l'invention est à base d'or sur un support à base d'au moins un oxyde réductible, et elle est caractérisée en ce que sa teneur en halogène exprimée par le rapport molaire halogène/or est d'au plus
25 0,05, en ce que l'or se présente sous forme de particules de taille d'au plus 10 nm et en ce qu'elle a subi un traitement de réduction, étant exclues les compositions avec des supports dans lesquels le seul ou les seuls oxydes réductibles sont l'oxyde de cérium, l'oxyde de cérium en combinaison avec l'oxyde de zirconium, l'oxyde de cérium en combinaison avec l'oxyde de
30 praséodyme, l'oxyde de cérium en combinaison avec de l'oxyde de titane ou de l'oxyde d'étain dans une proportion atomique Ti/Ce ou Sn/Ce inférieure à 50%.

L'invention concerne aussi le procédé de préparation de cette composition qui, selon un premier mode de réalisation, est caractérisé en ce
35 qu'il comporte les étapes suivantes :

- on met en contact un composé à base d'au moins un oxyde réductible et un composé à base d'un halogénure d'or en formant une suspension de ces composés, le pH du milieu ainsi formé étant fixé à une valeur d'au moins 8;

BEST AVAILABLE COPY

- on sépare le solide du milieu réactionnel;
 - on lave le solide avec une solution basique;
- le procédé comprenant en outre un traitement de réduction soit avant, soit après l'étape précitée de lavage.

5 L'invention concerne aussi un procédé selon un deuxième mode de réalisation qui est caractérisé en ce qu'il comporte les étapes suivantes :

- on dépose de l'or sur un composé à base d'au moins un oxyde réductible par imprégnation ou par échange ionique;
 - on lave le solide issu de l'étape précédente avec une solution basique
- 10 présentant un pH d'au moins 10;
- le procédé comprenant en outre un traitement de réduction soit avant, soit après l'étape précitée de lavage.

Les compositions de l'invention sont efficaces à des températures basses, à des vvh élevées et en outre avec des teneurs en or qui sont faibles.

15 D'autres caractéristiques, détails et avantages de l'invention apparaîtront encore plus complètement à la lecture de la description qui va suivre, ainsi que des divers exemples concrets mais non limitatifs destinés à l'illustrer.

La classification périodique des éléments à laquelle il est fait référence dans cette description est celle publiée dans le Supplément au Bulletin de la

20 Société Chimique de France n° 1 (janvier 1966).

Par terre rare on entend les éléments du groupe constitué par l'yttrium et les éléments de la classification périodique de numéro atomique compris inclusivement entre 57 et 71.

On entend par surface spécifique, la surface spécifique B.E.T.

25 déterminée par adsorption d'azote conformément à la norme ASTM D 3663-78 établie à partir de la méthode BRUNAUER - EMMETT- TELLER décrite dans le périodique "The Journal of the American Chemical Society, 60, 309 (1938)".

Comme indiqué plus haut, la composition de l'invention comprend de l'or et un oxyde réductible. L'oxyde réductible forme un support.

30 Le terme « support » doit être pris dans un sens large pour désigner, dans la composition de l'invention, le ou les constituants qui sont majoritaires dans la composition, l'élément supporté étant présent essentiellement en surface de ces constituants. Pour simplifier, on parlera dans la suite de la description de support et de phase supportée mais on comprendra que l'on ne

35 sortirait pas du cadre de la présente invention dans le cas où un élément décrit comme appartenant à la phase supportée serait présent dans le support, par exemple en y ayant été introduit lors de la préparation même du support.

Par oxyde réductible, on entend un oxyde d'un métal qui peut présenter plusieurs degrés d'oxydation.

On notera que le métal qui rentre dans la constitution du support se présente sous une forme qui consiste essentiellement ou uniquement en de l'oxyde dudit métal. Par « consiste essentiellement » on entend ici que des espèces amorphes du type par exemple hydroxyde ou oxyhydroxyde ne sont présentes qu'à l'état de traces,

En définissant par amorphe tout produit dont le diffractogramme RX ne présente pas de raies de diffraction centrées sur la phase oxyde ou dont le diffractogramme RX présente des halos centrés sur la phase oxyde mais dont la largeur à mi-hauteur permettrait de calculer selon la méthode de Debye-Scherrer des tailles de cristallites inférieures à 2 nm, on doit entendre, dans le cadre de la présente invention, par les termes : les espèces amorphes ne sont présentes qu'à l'état de traces, le fait que la comparaison d'un diagramme RX d'un oxyde pur de métal avec celui d'un oxyde de même métal mais contenant ces espèces ne fait pas apparaître de différences décelables et notamment ne fait pas apparaître de halos.

Comme oxydes réductibles qui conviennent dans le cadre de la présente invention, on peut mentionner les oxydes des métaux de transition et les oxydes des terres rares. Par métaux de transition, on entend les éléments des groupes IIIA à IIB de la classification périodique.

On peut mentionner plus particulièrement les oxydes de titane, de manganèse, de fer, de cuivre, de cobalt ou d'étain. Le support peut donc être avantageusement à base d'au moins un de ces oxydes.

Comme cela a été indiqué plus haut, ne rentrent pas dans le cadre de la présente invention quelques supports particuliers. Il s'agit des supports à base d'oxyde de cérium, d'oxyde de cérium et d'oxyde de zirconium, d'oxyde de cérium et d'oxyde de praséodyme, d'oxyde de cérium en combinaison avec de l'oxyde de titane ou de l'oxyde d'étain dans une proportion atomique Ti/Ce ou Sn/Ce inférieure à 50%, dans la mesure où ces oxydes sont les seuls oxydes réductibles présents dans le support. On notera donc qu'un support à base des oxydes précités mais contenant en outre un autre oxyde réductible, par exemple de l'oxyde de manganèse, n'est pas exclu de la présente invention.

Le composé utilisé pour le support doit présenter par ailleurs une surface spécifique suffisamment élevée pour permettre une dispersion de l'or à sa surface convenable pour que l'or puisse avoir une activité catalytique suffisante.

Enfin, la composition de l'invention doit avoir subi un traitement de réduction. Par traitement de réduction on entend un traitement qui est conduit dans des conditions telles que le support (oxyde réductible) et la phase supportée (or) sont tous les deux réduits. Le fait pour la composition d'avoir subi un tel traitement peut se traduire par la présence d'un défaut d'oxygène dans le support, c'est à dire que la quantité d'oxygène de l'oxyde formant le support est inférieure à la quantité stœchiométrique. Ce défaut d'oxygène peut par exemple être mis en évidence par diffraction aux rayons X ou par une analyse selon la technique XPS.

Il faut noter que la composition de l'invention peut contenir de l'or avec, en outre, au moins un autre élément métallique choisi parmi l'argent, le platine, le palladium et le cuivre. Dans ce cas, ce ou ces autres éléments métalliques peuvent être présents par exemple dans une quantité d'au plus 400%, plus particulièrement d'au plus 120% et notamment comprise entre 5% et 50% par rapport à l'or, cette quantité étant exprimée en % molaire élément(s) métallique(s)/or. Les compositions de ce type, dans le cas d'une utilisation à forte vvh, peuvent atteindre encore plus rapidement leur efficacité maximale.

Les teneurs en or, ou en or et élément métallique précité, de la composition ne sont pas critiques, elles correspondent aux teneurs généralement utilisées dans les catalyseurs pour obtenir une activité catalytique. A titre d'exemple, cette teneur est d'au plus 5%, notamment d'au plus 1%. Elle peut être plus particulièrement d'au plus 0,5% et même d'au plus 0,25%. Des teneurs supérieures à 5% n'ont généralement pas d'intérêt d'un point de vue économique. Ces teneurs sont exprimées en pourcentage massique d'or, éventuellement avec l'élément métallique, par rapport à l'oxyde (ou aux oxydes) qui constitue le support.

La composition de l'invention présente deux autres caractéristiques spécifiques.

La première est sa teneur en halogène. L'halogène peut être plus particulièrement le brome ou le chlore. Cette teneur, qui est exprimée par le rapport molaire halogène/or, est d'au plus 0,05. Plus particulièrement, elle est d'au plus 0,04 et encore plus particulièrement d'au plus 0,025.

Le dosage de l'halogène peut être réalisé en mettant en œuvre la méthode suivante. La quantité de catalyseur nécessaire à l'analyse est vaporisée dans la flamme d'un chalumeau oxyhydrique (mélange H_2/O_2 à environ 2000°C). La vapeur résultante est piégée dans une solution aqueuse contenant de l'eau oxygénée. Dans le cas où un résidu solide est obtenu à l'issue du traitement sous chalumeau oxyhydrique celui-ci est mis en

suspension dans la solution où ont été recueillis les gaz de combustion (eau + H_2O_2) puis on filtre. Le filtrat recueilli est ensuite analysé par chromatographie ionique et la teneur en halogène calculée en intégrant le facteur de dilution adéquat. On calcule enfin la teneur en halogène du catalyseur en tenant
5 compte de la masse de catalyseur utilisée pour l'analyse.

L'autre caractéristique est la taille des particules d'or présentes dans la composition. Ces particules ont une taille d'au plus 10 nm. De préférence, elle est d'au plus 3 nm.

Ici, et pour l'ensemble de la présente description, cette taille est
10 déterminée à partir de l'analyse des spectres RX de la composition, en utilisant la largeur (l) à mi-hauteur du pic de diffraction de l'or. La taille des particules est proportionnelle à l'inverse (1/l) de la valeur de cette largeur l. On notera que l'analyse RX ne permet ni de détecter une phase correspondant à l'or pour des particules dont la taille est inférieure à 3nm ni de détecter l'or pour des
15 teneurs en or inférieures à 0,25%. Dans ces deux cas, on peut utiliser alors l'analyse MET.

Le procédé de préparation de la composition de l'invention va maintenant être décrit.

Ce procédé peut être mis en œuvre selon un premier mode de
20 réalisation.

Dans ce premier mode, la première étape du procédé consiste à mettre en contact un composé à base d'un oxyde réductible et un composé à base d'un halogénure d'or et, le cas échéant d'un composé à base de platine, de palladium ou de cuivre. Cette mise en contact se fait en formant une
25 suspension qui est généralement une suspension aqueuse.

Cette suspension de départ peut être obtenue à partir d'une dispersion préliminaire d'un support à base d'un oxyde réductible du type décrit plus haut, préparée en dispersant ce support dans une phase liquide, et par mélange avec une solution ou une dispersion du composé d'or. Comme composé de ce
30 type, on peut utiliser les composés chlorés ou bromés de l'or, par exemple l'acide chloraurique $HAuCl_4$ ou ses sels comme $NaAuCl_4$ qui sont les composés les plus courants.

Dans le cas de la préparation d'une composition comprenant aussi de l'argent, du platine, du palladium ou du cuivre, on peut choisir comme
35 composé de ces éléments les sels d'acides inorganiques comme les nitrates, les sulfates ou les chlorures.

On peut aussi utiliser les sels d'acides organiques et notamment les sels d'acides carboxyliques aliphatiques saturés ou les sels d'acides

hydroxycarboxyliques. A titre d'exemples, on peut citer les formiates, acétates, propionates, oxalates ou les citrates. On peut citer enfin en particulier pour le platine l'hydroxyde de platine (II) tétrammine.

5 Pour la suite de la description du procédé on ne mentionnera que le composé à base de l'halogénure d'or mais on devra comprendre que la description s'applique de même aussi au cas où on mettrait en œuvre un composé de l'argent, du platine, du palladium ou du cuivre tel que décrit ci-dessus.

10 La suspension de départ peut être obtenue par exemple en introduisant dans la dispersion du support la solution ou dispersion du composé d'or.

Selon une caractéristique spécifique du procédé, le pH de la suspension ainsi formée est amené à une valeur d'au moins 8, plus particulièrement d'au moins 8,5 et encore plus particulièrement d'au moins 9.

15 De préférence, on maintient le pH à la valeur d'au moins 8 lors de la formation de la suspension, lors de la mise en contact du composé à base d'un oxyde réductible et du composé à base d'halogénure d'or par introduction concomitante d'un composé basique. Par exemple lorsque l'on procède en introduisant dans la dispersion du support la solution ou dispersion du composé d'or, on ajoute en même temps un composé basique. Le débit de
20 composé basique peut être ajusté de manière à maintenir le pH du milieu à une valeur constante, c'est à dire une valeur variant de plus ou moins 0,3 unité de pH par rapport à la valeur fixée.

25 Comme composé basique, on peut utiliser notamment les produits du type hydroxyde ou carbonate. On peut citer les hydroxydes d'alcalins ou d'alcalino-terreux et l'ammoniaque. On peut aussi utiliser les amines secondaires, tertiaires ou quaternaires. On peut aussi mentionner l'urée. Le composé basique est généralement utilisé sous forme d'une solution.

Selon une variante du procédé, il est possible de mettre en œuvre une dispersion du support et une solution ou dispersion du composé d'or qui ont
30 été toutes les deux préalablement amenées à un pH d'au moins 8 de sorte qu'il n'est pas nécessaire, lors de leur mise en contact, de rajouter un composé basique.

La mise en contact du composé à base d'oxyde de cérium et du composé à base d'halogénure d'or se fait généralement à température ambiante mais il est possible de la faire à chaud par exemple à une
35 température d'au moins 60°C.

La suspension formée lors de la première étape du procédé est généralement maintenue sous agitation pendant une durée de quelques minutes.

5 Dans une deuxième étape, on sépare le solide du milieu réactionnel, par tout moyen connu.

Le solide ainsi obtenu est ensuite lavé avec une solution basique. De préférence, cette solution basique présente un pH d'au moins 8, plus particulièrement d'au moins 9. La solution basique peut être à base des mêmes composés basiques que ceux qui ont été mentionnés plus haut.

10 Ce lavage peut être réalisé selon toute méthode convenable, par exemple en utilisant la technique du lavage piston ou par redispersion. Dans ce dernier cas, on redisperse le solide dans la solution basique puis, généralement après un maintien sous agitation, on sépare le solide du milieu liquide.

15 Le lavage avec la solution basique peut être répété plusieurs fois si nécessaire. Il peut être suivi, éventuellement par un lavage à l'eau.

A l'issue du lavage, le solide obtenu est généralement séché. Le séchage peut être fait par toute méthode convenable, par exemple à l'air ou encore par lyophilisation.

20 Le procédé de l'invention comprend par ailleurs un traitement de réduction. Ce traitement de réduction peut avoir lieu soit avant le lavage avec la solution basique qui vient d'être décrit, soit après ce lavage. Dans ce dernier cas, ce traitement de réduction peut encore se faire avant le lavage à l'eau ou après celui-ci, dans le cas d'un tel lavage à l'eau, et avant ou après le séchage
25 éventuel. Ce traitement est conduit de manière telle que la totalité de l'élément or présente un degré d'oxydation inférieure à son degré d'oxydation avant le traitement, ce degré d'oxydation avant traitement étant généralement de 3. Le degré d'oxydation de l'or peut être déterminé par des techniques connues de l'homme du métier par exemple par la méthode de réduction en température
30 programmée (RTP) ou par spectroscopie de photoélectron X (XPS).

Différents types de traitement de réduction peuvent être envisagés.

On peut tout d'abord effectuer une réduction chimique en mettant en contact le produit avec un réducteur tel que des ions ferreux, citrates ou stanneux, l'acide oxalique, l'acide citrique, l'eau oxygénée, les hydrures
35 comme NaBH_4 , l'hydrazine ($\text{NH}_2\text{-NH}_2$), le formaldéhyde en solution aqueuse (H_2CO), les réducteurs phosphorés dont le chlorure de tétrakis(hydroxyméthyl)phosphonium ou le NaH_2PO_2 . Ce traitement peut se faire en mettant en suspension le produit dans un milieu aqueux contenant le

réducteur ou aussi sur le produit dans le milieu réactionnel après le dépôt de l'or.

On peut aussi réaliser une réduction sous rayons ultra-violets; le traitement pouvant se faire, dans ce cas, sur une solution ou suspension du produit ou encore sur une poudre.

Ce traitement peut se faire avant ou après l'étape de lavage décrite plus haut.

En outre, le traitement de réduction peut se faire par voie gaz en utilisant un gaz réducteur qui peut être choisi parmi l'hydrogène, le monoxyde de carbone ou les hydrocarbures, ce gaz pouvant être utilisé dans une concentration volumique quelconque. On peut utiliser tout particulièrement de l'hydrogène dilué dans de l'argon. Dans le cas d'un traitement de réduction selon ce dernier type, celui-ci se fait après l'étape de lavage précitée.

Dans ce cas, le traitement se fait à une température qui est d'au plus 200°C, de préférence d'au plus 180°C. La durée de ce traitement peut être comprise entre 0,5 et 6 heures notamment.

A l'issue du traitement de réduction, il n'est généralement pas nécessaire de procéder à une calcination. Cependant, une telle calcination n'est pas exclue, de préférence à faible température, c'est-à-dire à au plus 250°C pour une durée d'au plus 4 heures par exemple et sous air. Il peut être avantageux de faire une telle calcination dans le cas du traitement de réduction du type chimique décrit plus haut.

Le procédé de l'invention peut aussi être mis en œuvre selon un second mode de réalisation qui va maintenant être décrit.

La première étape consiste à déposer l'or et, le cas échéant de l'argent, du platine, du palladium ou du cuivre, sur le composé à base d'un oxyde réductible par imprégnation ou par échange ionique.

La méthode par imprégnation est bien connue. On utilise de préférence l'imprégnation à sec. L'imprégnation à sec consiste à ajouter au produit à imprégner, ici le support à base d'un oxyde réductible, un volume d'une solution du composé d'or qui est égal au volume poreux du solide à imprégner.

Le composé d'or est ici du même type que celui qui a été décrit plus haut pour le premier mode de réalisation.

Le dépôt par échange ionique est aussi une méthode connue. On peut utiliser là aussi le même type de composé d'or que précédemment.

Dans la seconde étape du procédé, le produit issu de l'étape précédente est ensuite lavé avec une solution basique dont le pH est d'au moins 10, de préférence d'au moins 11. Ce lavage peut se faire de la même manière et

avec les mêmes composés basiques que décrits pour le procédé selon le premier mode.

Par ailleurs, on peut mettre en œuvre aussi dans ce second mode de réalisation un traitement de réduction et de séchage de la même manière que ce qui a été décrit plus haut.

Enfin, il faut noter qu'il est aussi possible, dans le cas de la préparation d'une composition à base, outre l'or, d'un autre élément métallique, de déposer dans un premier temps cet élément métallique sur le support, par exemple par imprégnation, puis, dans un deuxième temps, de procéder au dépôt de l'or en suivant les procédés qui viennent d'être décrits.

Les compositions de l'invention telles qu'obtenues par le procédé décrit ci-dessus se présentent sous forme de poudres mais elles peuvent éventuellement être mises en forme pour se présenter sous forme de granulés, billes, cylindres, extrudés ou nids d'abeille de dimensions variables. Elles peuvent être utilisées dans des systèmes catalytiques comprenant un revêtement (wash coat) à base de ces compositions, sur un substrat du type par exemple monolithe métallique ou en céramique. Le revêtement peut par exemple comporter de l'alumine. On peut noter que le dépôt de l'or peut aussi se faire sur un support préalablement mis sous une forme du type donné ci-dessus.

Les compositions de l'invention, telles que décrites ci-dessus ou obtenues par le procédé détaillé plus haut, peuvent être utilisées plus particulièrement, à titre de catalyseurs, dans les procédés mettant en œuvre une oxydation du monoxyde de carbone.

Elles sont tout particulièrement efficaces pour des procédés de ce type qui sont mis en œuvre à des températures basses, on entend par là des températures d'au plus 250°C. Elles sont même efficaces à température ambiante. Par température ambiante, on entend ici et pour l'ensemble de la description sauf indication contraire, une température d'au plus 35°C, plus particulièrement dans une gamme de 10°C à 25°C. Enfin, elles peuvent aussi être efficaces dans des conditions de vvh élevées qui, par exemple, peuvent aller au moins jusqu'à 1.500.000 cm³/g_{cata}/h.

En outre, les compositions de l'invention peuvent être mises en œuvre pour l'oxydation du monoxyde de carbone à des températures encore plus basses, c'est-à-dire inférieures à 0°C, par exemple comprises entre -10°C et 0°C et pour le traitement d'un gaz ou d'un milieu à très faible teneur en CO, par exemple d'au plus 1000 ppme et pour des vvh extrêmement élevées qui peuvent aller jusqu'à 30.000.000 cm³/g_{cata}/h.

Ainsi, à titre d'exemple d'utilisation dans des procédés mettant en œuvre une oxydation du monoxyde de carbone, elles peuvent être employées dans le traitement d'une fumée de cigarette, dans la réaction de conversion du gaz à l'eau ($\text{CO} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CO}_2 + \text{H}_2$) à température inférieure à 100°C notamment, ou encore dans le traitement des gaz de réformage à température inférieure à 150°C, traitement du type PROX (oxydation préférentielle du CO en présence d'hydrogène).

Dans le cas particulier du traitement des fumées de cigarette, la composition catalytique peut se présenter sous forme d'une poudre. Elle peut aussi subir une mise en forme adéquate, par exemple, elle peut être mise sous forme de granulés ou de paillettes. Dans le cas d'une poudre, la granulométrie de la composition peut être comprise entre 1µm et 200µm. Dans le cas de granulés, cette taille peut se situer entre 700µm et 1500µm, pour les perles, la taille peut être comprise entre 200µm et 700µm et entre 100µm et 1500µm pour les paillettes.

La composition catalytique peut être incorporée par mélange ou collage avec la fibre qui constitue le filtre de la cigarette (par exemple l'acétate de cellulose) lors de la fabrication du filtre notamment dans le cas de filtres dits « Dual filter » ou « Triple filter ». La composition catalytique peut également être déposée sur la partie interne du papier enveloppant le câble constituant le filtre ("tipping paper") dans le cas d'un filtre de type "Patch filter". La composition catalytique pourra aussi être introduite dans la cavité d'un filtre de type "Cavity filter".

Dans le cas de l'utilisation de la composition catalytique de l'invention dans un filtre pour cigarette, on peut effectuer le traitement de réduction de la composition une fois celle-ci incorporée dans le filtre. Le traitement de réduction se fait alors selon les méthodes qui ont été décrites plus haut.

La quantité de composition catalytique utilisée n'est pas critique. Elle est limitée notamment par les dimensions du filtre et la perte de charge due à la présence de la composition dans le filtre. Elle est généralement d'au plus 350mg par cigarette, de préférence elle est comprise entre 20mg et 100mg par cigarette.

L'invention concerne donc un filtre pour cigarette, qui contient une composition telle que décrite précédemment ou obtenue par le procédé détaillé plus haut.

On notera ici que le terme « cigarette » doit être pris au sens large pour couvrir tout article destiné à être fumé et à base de tabac enveloppé dans un

tube par exemple à base de papier ou de tabac. Ce terme s'applique donc ici aussi aux cigares et cigarillos.

Enfin, les compositions de l'invention peuvent aussi être utilisées dans des traitements de purification de l'air dans le cas d'un air contenant au moins
5 un composé du type monoxyde de carbone, éthylène, aldéhyde, amine, mercaptan, ozone et, d'une manière générale, du type des composés organiques volatils ou des polluants atmosphériques tels que les acides gras, les hydrocarbures, en particulier les hydrocarbures aromatiques, et les oxydes d'azote (pour l'oxydation du NO en NO₂) et du type composés malodorants.
10 On peut citer plus particulièrement comme composés de cette sorte l'éthanethiol, l'acide valérique et la triméthylamine. Ce traitement se fait par mise en contact de l'air à traiter avec une composition telle que décrite précédemment ou obtenue par le procédé détaillé plus haut. Les compositions de l'invention permettent de réaliser ce traitement à température ambiante.

15 Des exemples vont maintenant être donnés.

Dans ces exemples on donne des résultats pour l'oxydation du CO. Ces résultats ont été obtenus en mettant en œuvre le test catalytique d'oxydation du CO qui est décrit ci-dessous.

Le composé catalytique est testé sous forme de paillettes de 125 à
20 250µm qui sont obtenues par pastillage, broyage et tamisage de la poudre de composé catalytique. Le composé catalytique est placé dans le réacteur sur un fritté qui joue le rôle de support physique de la poudre.

Dans ce test, on fait passer sur le catalyseur un mélange synthétique contenant 1 à 10%vol de CO, 10%vol de CO₂, 10%vol de O₂, 1,8%vol de H₂O
25 dans N₂. Le mélange gazeux circule en continu dans un réacteur en quartz contenant entre 25 et 200 mg de composé catalytique avec un débit de 30 L/h.

Lorsque la masse de composé catalytique est inférieure à 200 mg, du carbure de silicium SiC est ajouté de telle sorte que la somme des masses du composé catalytique et du SiC soit égale à 200 mg. SiC est inerte vis-à-vis de
30 la réaction d'oxydation du CO et joue ici le rôle de diluant permettant d'assurer l'homogénéité du lit catalytique.

La conversion du CO est tout d'abord mesurée à température ambiante (T= 20°C dans les exemples) et ce n'est que lorsque cette conversion n'est pas totale à cette la température que celle-ci est augmentée à l'aide d'un four
35 de la température ambiante à 300°C avec une rampe de 10°C/min. Les gaz en sortie du réacteur sont analysés par spectroscopie infrarouge par intervalle d'environ 10s afin de mesurer la conversion du CO en CO₂.

Lorsque la conversion du CO n'est pas totale à température ambiante, les résultats sont exprimés en température de demi-conversion (T50%), température à laquelle 50% du CO présent dans le flux gazeux est converti en CO₂.

- 5 Dans les exemples qui suivent, les composés catalytiques ont été évalués pour la réaction d'oxydation du CO en CO₂ dans les conditions suivantes :

Conditions A : 3%vol CO – VVH= 300.000 cm³/g_{cata}/h

10 Mélange gazeux: 3%volCO, 10%volCO₂, 10%volO₂, 1,8%volH₂O dans N₂

Débit total: 30 L/h

Masse de catalyseur: 100 mg

VVH: 300.000 cc/g_{cata}/h

Conditions B : 3%vol CO – VVH= 600.000 cm³/g_{cata}/h

15 Mélange gazeux: 3%volCO, 10%volCO₂, 10%volO₂, 1,8%volH₂O dans N₂

Débit total: 30 L/h

Masse de catalyseur: 50 mg

VVH: 600 000 cc/g_{cata}/h

20 Conditions C : 3%vol CO – VVH=900.000 cm³/g_{cata}/h

Mélange gazeux: 3%volCO, 10%volCO₂, 10%volO₂, 1,8%volH₂O dans N₂

Débit total: 30 L/h

Masse de catalyseur: 33 mg

25 VVH: 900.000 cc/g_{cata}/h

Conditions D : 3%vol CO – VVH=1.200.000 cm³/g_{cata}/h

Mélange gazeux: 3%volCO, 10%volCO₂, 10%volO₂, 1,8%volH₂O dans N₂

Débit total: 30 L/h

30 Masse de catalyseur: 25 mg

VVH: 1.200 000 cc/g_{cata}/h

Conditions E : 3%vol CO – VVH=1.500.000 cm³/g_{cata}/h

Mélange gazeux: 3%volCO, 10%volCO₂, 10%volO₂, 1,8%volH₂O dans N₂

35 Débit total: 30 L/h

Masse de catalyseur: 20 mg

VVH: 1.500.000 cc/g_{cata}/h

Conditions F : 3%vol CO – VVH=100.000 cm³/g_{cata}/h

13

	Mélange gazeux:	3%volCO ₂ , 10%volCO ₂ , 10%volO ₂ , 1,8%volH ₂ O dans N ₂
	Débit total:	12 L/h
	Masse de catalyseur:	120 mg
5	VVH:	150.000 cc/g _{cata} /h

EXEMPLE 1

40 g d'une poudre d'oxyde de titane de surface 75 m²/g sont dispersés sous agitation dans 250 ml d'eau. Le pH de la suspension est ensuite ajusté à 9 par ajout d'une solution de Na₂CO₃ 1M.

Parallèlement 0,8 g de HAuCl₄.3H₂O (Sigma-Aldrich) sont dissous dans 250 ml d'eau.

La solution d'or est alors ajoutée en une heure à la suspension d'oxyde de titane. Le pH de la suspension est maintenu entre 8,7 et 9,3 pendant l'ajout de la solution d'or par ajout d'une solution de Na₂CO₃ 1M. La suspension résultante est maintenue sous agitation 20 minutes avant d'être filtrée sous vide.

Le gâteau obtenu est redispersé dans une solution de Na₂CO₃ à pH 9 dont le volume est équivalent à celui des eaux mères éliminées lors de la première étape de filtration. La suspension est maintenue sous agitation pendant 20 minutes. Cette procédure de lavage basique est reproduite 2 fois de plus. Le gâteau obtenu est finalement redispersé dans un volume d'eau équivalent au volume d'eaux mères éliminées lors de la première filtration puis filtré sous vide.

Le gâteau lavé est lyophilisé puis réduit 2h à 170°C par un mélange gazeux composé de 10 vol% de dihydrogène dilué dans de l'argon.

Les analyses réalisées sur le catalyseur donnent les résultats qui figurent au tableau 1 ci-dessous.

EXEMPLE 2

Le catalyseur est préparé selon le même protocole que celui décrit dans l'exemple 1 excepté que la poudre d'oxyde de titane utilisée développe une surface de 105 m²/g et que le gâteau lavé est séché à l'air 2h à 100°C au lieu d'être lyophilisé avant le traitement sous hydrogène dilué.

Les analyses réalisées sur le catalyseur donnent les résultats qui figurent au tableau 1 ci-dessous.

EXEMPLE 3 COMPARATIF

Le catalyseur est préparé selon le même protocole que celui décrit dans l'exemple 1 excepté que le produit séché n'est pas traité sous hydrogène dilué.

Les analyses réalisées sur le catalyseur donnent les résultats qui figurent
5 au tableau 1 ci-dessous.

EXEMPLE 4

40 g d'une poudre d'oxyde de titane de surface de 105 m²/g sont dispersés sous agitation dans 250 ml d'eau. Le pH de la suspension est
10 ensuite ajusté à 9 par ajout d'une solution de NaOH 1M.

Parallèlement 0,8 g de H₂AuCl₄.3H₂O (Sigma-Aldrich) sont dissous dans 250 ml d'eau. La solution est chauffée à 70°C puis son pH est amené à pH 9 par ajout d'une solution de NaOH 1M.

La solution d'or est alors ajoutée en 30 minutes à la suspension d'oxyde
15 de titane. La suspension résultante est maintenue à 70°C sous agitation pendant 1 heure avant d'être filtrée sous vide.

Le gâteau obtenu est redispersé dans une solution de NaOH à pH 9 dont le volume est équivalent à celui des eaux mères éliminées lors de la première étape de filtration. La suspension est maintenue sous agitation pendant 20
20 minutes. Cette procédure de lavage basique est reproduite une fois de plus. Le gâteau obtenu est finalement redispersé dans un volume d'eau équivalent au volume d'eaux mères éliminées lors de la première filtration puis filtré sous vide.

Le gâteau lavé est lyophilisé puis réduit 2h à 170°C par un mélange
25 gazeux composé de 10vol% de dihydrogène dilué dans de l'argon.

Les analyses réalisées sur le catalyseur donnent les résultats qui figurent au tableau 1 ci-dessous.

EXEMPLE 5

30 On donne maintenant un exemple de préparation d'un catalyseur sous forme de granulés.

21 g de granulés d'oxyde de titane (TiO₂) de surface spécifique 90 m²/g sont placés dans une colonne. Cette colonne est reliée par un système de circulation à un réacteur (1) contenant 125 g d'eau.

35 Parallèlement, on dissout 0,4 g de H₂AuCl₄.3H₂O dans un réacteur (2) contenant 125 g d'eau. La solution d'or contenue dans le réacteur (2) est chauffée à 70°C et le pH est ajusté à 9 à l'aide d'une solution de Na₂CO₃ 1 M.

La solution contenue dans le réacteur (1) est mise en circulation au travers de la colonne contenant les granulés de TiO_2 avec un débit de 10mL/min. Une fois la circulation établie entre le réacteur (1) et la colonne, le réacteur (1) est chauffé à 70°C et le pH est ajusté à 9 à l'aide d'une solution de

5 Na_2CO_3 1M.

La solution d'or est introduite sous agitation dans le réacteur (1) en 30 min. Le pH est maintenu à 9 dans le réacteur (1) par une solution de Na_2CO_3 1 M. La solution est maintenue sous agitation 1 h après l'ajout de la solution d'or.

La circulation est arrêtée entre le réacteur (1) et la colonne.

10 La solution mère est soutirée, puis remplacée par 250 g d'eau (pH ajusté à 9 avec Na_2CO_3 1 M à température ambiante). La circulation est reprise entre le réacteur (1) et la colonne pendant 10 min. Cette opération est répétée deux fois avant un dernier lavage avec 250 g d'eau.

Les granulés sont séparés de la solution de lavage puis lyophilisés. Ils

15 sont ensuite réduits 2 h à 170°C par un mélange gazeux composé de 10 vol% de dihydrogène dilué dans de l'argon.

Les analyses réalisées sur le catalyseur donnent les résultats qui figurent au tableau 1 ci-dessous.

20 Les deux exemples qui suivent concernent un traitement de réduction chimique in situ, c'est-à-dire dans le milieu réactionnel après la phase de dépôt de l'or en solution aqueuse

EXEMPLE 6

25 21 g d'une poudre d'oxyde de titane de surface 75 m²/g sont dispersés sous agitation dans un réacteur (1) contenant 125 g d'eau.

Parallèlement 0,4 g de $\text{HAuCl}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (Sigma-Aldrich) sont dissous sous agitation dans un réacteur (2) contenant 125 g d'eau.

Les deux réacteurs sont chauffés à 70°C et, de plus, leurs pH sont

30 ajustés à 9 à l'aide d'une solution de Na_2CO_3 1 M.

La solution d'or est alors ajoutée en 30 min dans le réacteur (1). Pendant l'ajout de la solution d'or, le pH du réacteur (1) est maintenu à 9 si nécessaire par ajout d'une solution de Na_2CO_3 1M. La suspension résultante est maintenue sous agitation à 70°C pendant 30 min après l'ajout de la solution

35 d'or.

0,32 g de THPC (chlorure de tetrakis(hydroxyméthyl)phosphonium) à 80% en solution aqueuse, Aldrich) préalablement dilués dans 5 ml d'eau sont ajoutés goutte à goutte dans le réacteur (1) en quelques minutes. La quantité

de THPC utilisé correspond à un rapport molaire THPC/Au de 1,35. Après cet ajout, le réacteur (1) est maintenu 30 mn sous agitation à 70°C. Puis après refroidissement, la suspension résultante est centrifugée (10 min à 4500 t/min).

5 Le gâteau obtenu est redispersé dans une solution de Na_2CO_3 à pH 9 dont le volume est équivalent à celui des eaux mères éliminées lors de la première centrifugation. La suspension est maintenue sous agitation pendant 10 min avant une nouvelle centrifugation. Cette procédure est reproduite deux fois de plus. Le gâteau obtenu est finalement redispersé dans un volume d'eau
10 équivalent au volume d'eaux mères éliminées lors de la première centrifugation.

Le gâteau lavé est séché une nuit à 80°C puis calciné 2 h à 200°C sous air.

Les analyses réalisées sur le catalyseur donnent les résultats qui figurent
15 au tableau 1 ci-dessous.

EXEMPLE 7

21 g de granulés d'oxyde de titane (TiO_2) de surface spécifique 90 m^2/g sont placés dans une colonne. Cette colonne est reliée par un système de
20 circulation à un réacteur (1) contenant 125 g d'eau.

Parallèlement, on dissout 0,4 g de $\text{HAuCl}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ dans un réacteur (2) contenant 125 g d'eau. La solution d'or contenue dans le réacteur (2) est chauffée à 70°C et le pH est ajusté à 9 à l'aide d'une solution de Na_2CO_3 1 M.

La solution contenue dans le réacteur (1) est mise en circulation au
25 travers de la colonne contenant les granulés de TiO_2 avec un débit de 10 mL/min. Une fois la circulation établie entre le réacteur (1) et la colonne, le réacteur (1) est chauffé à 70°C et le pH est ajusté à 9 à l'aide d'une solution de Na_2CO_3 1M.

La solution d'or est introduite sous agitation dans le réacteur (1) en 30
30 min. Le pH est maintenu à 9 dans le réacteur (1) par une solution de Na_2CO_3 1 M. La solution est maintenue sous agitation 1 h après l'ajout de la solution d'or.

0,32 g de THPC (tetrakis(hydroxymethyl) phosphonium) chloride à 80% en solution aqueuse, Aldrich) préalablement dilués dans 5 ml d'eau sont ajoutés goutte à goutte dans le réacteur (1) en quelques minutes. La quantité
35 de THPC ajoutée correspond à un rapport molaire THPC/Au de 1,35.

Après cet ajout, le réacteur (1) est maintenu 30 mn sous agitation à 70°C puis la circulation est arrêtée entre le réacteur (1) et la colonne.

La solution mère est soutirée, puis remplacée par 250 g d'eau (pH ajusté à 9 avec Na_2CO_3 1 M à température ambiante). La circulation est reprise entre le réacteur (1) et la colonne pendant 10 min. Cette opération est répétée deux fois avant un dernier lavage avec 250 g d'eau.

- 5 Les granulés sont séparés de la solution de lavage puis séchés à 80°C une nuit et sont finalement calcinés sous air à 200°C pendant 2 h.

Les analyses réalisées sur le catalyseur donnent les résultats qui figurent au tableau 1 ci-dessous.

10 EXEMPLE 8

40 g d'une poudre d'oxyde de fer (Fe_2O_3) de surface 225 m^2/g sont dispersés sous agitation dans 250 ml d'eau. Le pH de la suspension est ensuite ajusté à 9 par ajout d'une solution de Na_2CO_3 1M.

- 15 Parallèlement 0,8 g de $\text{HAuCl}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (Sigma-Aldrich) sont dissous dans 250 ml d'eau.

La solution d'or est alors ajoutée en une heure à la suspension d'oxyde de fer. Le pH de la suspension est maintenu à 9 pendant l'ajout de la solution d'or par ajout d'une solution de Na_2CO_3 1M. La suspension résultante est maintenue sous agitation 20 minutes avant d'être filtrée sous vide.

- 20 Le gâteau obtenu est redispersé dans une solution de Na_2CO_3 à pH 9 dont le volume est équivalent à celui des eaux mères éliminées lors de la première étape de filtration. La suspension est maintenue sous agitation pendant 20 minutes. Cette procédure de lavage basique est reproduite 2 fois de plus. Le gâteau obtenu est finalement redispersé dans un volume d'eau
25 équivalent au volume d'eaux mères éliminées lors de la première filtration puis filtré sous vide.

Le gâteau lavé est lyophilisé puis réduit 2h à 170°C par un mélange gazeux composé de 10 vol% de dihydrogène dilué dans de l'argon.

- 30 Les analyses réalisées sur le catalyseur donnent les résultats qui figurent au tableau 1 ci-dessous.

Tableau 1

Exemple	Taille des particules d'Au (nm)	Teneur en Au (%)	Cl/Au (molaire)
1	< 3	0,65	0,034
2	< 3	0,64	0,034

18

3	< 3	0,65	0,034
4	< 3	0,65	0,034
5	< 3	0,65	0,008
6	< 3	1,00	0,006
7	< 3	0,80	0,007
8	< 3	0,80	0,007

On donne dans le tableau 2 ci-dessous, les résultats obtenus avec les catalyseurs des exemples pour la conversion du CO (3% vol de CO).

5

Tableau 2

Exemple	Conditions					
	A	B	C	D	E	F
1	100% à Ta	100% à Ta	100% à Ta	100% à Ta	100% à Ta	-
2	100% à Ta	-	-	-	-	-
3	50% à 42°C	-	-	-	-	-
4	100% à Ta	100% à Ta	100% à Ta	50% à 44°C	-	-
5	-	-	-	100% à Ta	100% à Ta	-
6	-	-	-	100% à Ta		-
7	-	-	-	-	100% à Ta	-
8	-	-	-	-	-	40% à 46°C

Ta : température ambiante = 20°C

10 On voit que le catalyseur de l'exemple 3 ne convertit que 50% du CO et ceci à une température supérieure à 35°C alors que celui de l'exemple 1 oxyde CO en CO₂ à 100% et à température ambiante pour des VVH allant au moins jusqu'à 1.500.000 cm³/g_{catal}/h.

On donne maintenant les résultats pour l'oxydation de faibles teneurs en CO en CO₂ en utilisant le test décrit plus haut. La réaction d'oxydation est faite à basse température, -10°C, dans les conditions suivantes :

- 5 Conditions G : 50vpm CO – VVH=900.000 cm³/g_{cata}/h
 Mélange gazeux: 50vpmCO, 20%volO₂ dans N₂
 Débit total: 30 L/h
 Masse de catalyseur: 33 mg
 VVH: 900.000 cm³/g_{cata}/h
- 10 Conditions H : 50vpm CO – VVH=3.000.000 cm³/g_{cata}/h
 Mélange gazeux: 50vpmCO, 20%volO₂ dans N₂
 Débit total: 30 L/h
 Masse de catalyseur: 10 mg
 VVH: 3.000.000 cm³/g_{cata}/h
- 15 Conditions I : 50vpm CO – VVH=6.000.000 cm³/g_{cata}/h
 Mélange gazeux: 50vpmCO, 20%volO₂ dans N₂
 Débit total: 30 L/h
 Masse de catalyseur: 5 mg
 VVH: 6.000.000 cm³/g_{cata}/h

On donne dans le tableau 3 ci-dessous, les résultats obtenus avec le catalyseur selon l'exemple 1 pour la conversion de 50vpm CO à basse température.

Tableau 3

Exemple 1	Conditions		
	G	H	I
T= -10°C	Conv(CO)=100%	Conv(CO)=60%	Conv(CO)=35%
T= 0°C	Conv(CO)=100%	Conv(CO)=90%	-
T= 10°C	Conv(CO)=100%	Conv(CO)=100%	Conv(CO)=90%

On donne maintenant les résultats pour l'oxydation de faibles teneurs en CO en CO₂ à très fortes VVH en utilisant le test suivant.

2 sacs à gaz de 30L sont connectés respectivement à l'entrée et à la sortie d'une pompe via une tuyauterie en caoutchouc de diamètre interne 8

- mm. Entre la sortie de la pompe et le sac à gaz, on place dans la tuyauterie en caoutchouc le composé catalytique sous forme de paillettes de 125 à 250 μm qui sont obtenues par pastillage, broyage et tamisage de la poudre de composé catalytique. Le composé catalytique est immobilisé par deux
- 5 tampons de laine de quartz. Alors que le sac à gaz connecté à la sortie de la pompe est vide, on constitue dans celui connecté à son entrée une atmosphère contenant 100vpm de CO dans l'air. A $t=0$, la pompe est mise en marche avec un débit de 50L/min et le contenu du sac à gaz connecté à l'entrée est transféré via le lit catalytique dans le sac à gaz initialement vide.
- 10 La teneur en CO du sac à gaz est alors mesurée à l'aide d'un tube réactif de Draeger CO. Ce test a été réalisé à température ambiante dans les conditions suivantes :

- Conditions J : 100vpm CO – $VVH=10.000.000 \text{ cm}^3/\text{g}_{\text{cata}}/\text{h}$
- 15 Mélange gazeux: 100vpmCO, 20%vol O_2 dans N_2
 Débit total: 50 L/min
 Masse de catalyseur: 300 mg
 VVH: 10.000 000 $\text{cc}/\text{g}_{\text{cata}}/\text{h}$
- Conditions K : 100vpm CO – $VVH=15.000.000 \text{ cm}^3/\text{g}_{\text{cata}}/\text{h}$
- 20 Mélange gazeux: 100vpmCO, 20%vol O_2 dans N_2
 Débit total: 50 L/min
 Masse de catalyseur: 200 mg
 VVH: 15.000 000 $\text{cc}/\text{g}_{\text{cata}}/\text{h}$
- Conditions L.: 100vpm CO – $VVH=30.000.000 \text{ cm}^3/\text{g}_{\text{cata}}/\text{h}$
- 25 Mélange gazeux: 100vpmCO, 20%vol O_2 dans N_2
 Débit total: 50 L/min
 Masse de catalyseur: 100 mg
 VVH: 30.000.000 $\text{cm}^3/\text{g}_{\text{cata}}/\text{h}$

30

On donne dans le tableau 4 ci-dessous, les résultats obtenus avec le catalyseur selon l'exemple 1 pour la conversion de 100vpm CO à température ambiante.

Tableau 4

Exemple 1	Conditions		
	J	K	L
T=28°C	Conv(CO)=35±5%	Conv(CO)=50±5%	Conv(CO)=65±5%

5 Les résultats des tableaux 3 et 4 montrent que le catalyseur selon l'invention est capable d'oxyder CO en CO₂ à de faibles teneurs en CO et à des VVH très élevées.

10 L'exemple qui suit concerne la conversion de l'ozone (O₃) en oxygène (O₂) par une réaction de décomposition. Ce résultat a été obtenu en mettant en œuvre le test catalytique qui est décrit ci-dessous.

Dans ce test, on dispose d'une enceinte fermée en polymère d'un volume de 5,3 L équipé de plusieurs orifices permettant l'introduction de l'ozone, celle du catalyseur et l'échantillonnage de la phase gazeuse.

15 On utilise un générateur d'ozone qui est réglé pour fournir un flux gazeux contenant 125g/m³ d'ozone dans l'air. Une ampoule à gaz de 100 ml est remplie avec ce flux gazeux puis on prélève 17 mL de cette ampoule à gaz grâce à une seringue à gaz qui sont ensuite injectés dans l'enceinte fermée pour constituer une atmosphère contenant 200 vpm d'ozone dans de l'air.

20 Dans un second temps, 200 mg de composé catalytique sous forme de poudre sont introduits dans l'enceinte à l'aide d'un dispositif évitant tout contact avec l'atmosphère extérieure à l'enceinte. L'origine des temps est déterminée par l'introduction du catalyseur dans l'enceinte. La phase gazeuse est homogénéisée à l'aide d'une pompe de recirculation dont le débit est fixé à 25 13,5 L/min.

La disparition de l'ozone présent dans l'enceinte est suivie au cours du temps grâce à des tubes réactifs de Draeger pour l'ozone.

La conversion en molécule (M) d'ozone à oxyder est calculée de la manière suivante grâce aux concentrations déterminées avec les tubes réactifs de Draeger :

$$\text{Conv}(M) = [\text{conc}_M(t) - \text{conc}_M(t=0)] / \text{conc}_M(t=0)$$

EXEMPLE 9

35 On utilise dans le test qui a été décrit ci-dessus le catalyseur selon l'exemple 1.

On donne dans le tableau 5 ci-dessous, les résultats obtenus à température ambiante pour la conversion de 200 vpm d'ozone.

Tableau 5

5

Temps (min)	Conv. O ₃
0	0
5	80
10	100

Ces données montrent que 200 vpm d'ozone sont décomposés en oxygène en moins de 10 min à température ambiante.

10

EXEMPLE 10

On donne maintenant un exemple de préparation d'un catalyseur sous forme de granulés contenant en plus de l'or de l'argent.

40 g de granulés d'oxyde de titane (TiO₂) de surface spécifique 90 m²/g sont imprégnés par 25,8 ml d'une solution aqueuse à $6,7 \times 10^{-2}$ M de AgNO₃.

15

La pâte est ensuite séchée en étuve une nuit à 120°C puis calcinée sous air à 500°C 2 h.

On procède ensuite selon l'exemple 5 au dépôt de l'or sur 21g de granulés ainsi obtenus.

Les analyses réalisées sur le catalyseur donnent les résultats qui figurent au tableau 6 ci-dessous.

20

Tableau 6

Exemple	Taille des particules d'Au (nm)	Teneur en Au (%)	Teneur en Ag (%)	Cl/Au (molaire)	Ag/Au (molaire)
10	< 3	0,65	0,4	0,008	1,13

25

On donne dans le tableau 7 ci-dessous, les résultats obtenus avec les catalyseurs des exemples pour la conversion de 3% vol de CO.

Tableau 7

Exemple	Conditions	
	D	E
5	100% à TA conv max à t=90 s	100% à TA conv max à t=120 s
10	100% à TA conv max à t=0 s	100% à TA conv max à t=0 s

5 Ta : température ambiante = 20°C

On voit que le catalyseur de l'exemple 10 présente la particularité d'atteindre son niveau maximal de conversion du CO plus rapidement que celui l'exemple 5.

10

Les exemples qui suivent concernent l'oxydation de différents composés organiques volatiles (COV) tels que l'acétaldéhyde (CH_3CHO), le méthanol (CH_3OH), l'éthanethiol ($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{SH}$), l'acide valérique ($\text{CH}_3(\text{CH}_2)_3\text{CO}_2\text{H}$) et la triméthylamine ($(\text{CH}_3)_3\text{N}$). Ces résultats ont été obtenus en mettant en œuvre le test catalytique d'oxydation qui est décrit ci-dessous.

15

Dans ce test, on dispose d'une enceinte fermée en polymère d'un volume de 5,3 L équipé de plusieurs orifices permettant l'introduction de la molécule à oxyder, celle du catalyseur et l'échantillonnage de la phase gazeuse.

20

Dans un premier temps, un volume de molécule liquide est introduit à l'aide d'une seringue dans l'enceinte fermée. Les volumes injectés sont de 2,5, 2, 3,5, 5 et 6 μL respectivement pour l'acétaldéhyde, le méthanol, l'éthanethiol, l'acide valérique et la triméthylamine (en solution aqueuse à 50%). A température ambiante ($T = 20$ à 30°C), la totalité du liquide injecté est vaporisée dans l'enceinte pour créer une atmosphère constituée de 200 vppm de molécule à oxyder dans l'air.

25

Dans un second temps, 200 mg de composé catalytique sous forme de poudre sont introduits dans l'enceinte à l'aide d'un dispositif évitant tout contact avec l'atmosphère extérieure à l'enceinte. L'origine des temps est déterminée par l'introduction du catalyseur dans l'enceinte. La phase gazeuse est homogénéisée à l'aide d'une pompe de recirculation dont le débit est fixé à 13,5 L/min.

30

Pour assurer le suivi de la réaction d'oxydation, la phase gazeuse de l'enceinte est prélevée au travers d'un septum puis analysée par chromatographie en phase gazeuse. H_2O , CO , CO_2 , CH_3CHO , CH_3OH et $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{SH}$ sont analysés sur un chromatographe Hewlett Packard Micro GC HP M200 grâce au dispositif de prélèvement dont est équipé cet analyseur. L'acide valérique ($\text{CH}_3(\text{CH}_2)_3\text{CO}_2\text{H}$) et la triméthylamine ($(\text{CH}_3)_3\text{N}$) sont analysés sur un chromatographe Varian 3200 en utilisant une seringue pour l'échantillonnage de la phase gazeuse de l'enceinte fermée. La phase gazeuse est analysée avant introduction du catalyseur puis après introduction à intervalles réguliers compris entre quelques minutes et quelques heures selon les essais.

La conversion en molécule à oxyder (M) est calculée de la manière suivante à l'aide des surfaces des chromatogrammes :

$$\text{Conv}(\text{M}) = [\text{surface}_\text{M}(\text{t}) - \text{surface}_\text{M}(\text{t}=0)] / \text{surface}_\text{M}(\text{t}=0)$$

Pour chaque molécule à oxyder étudiée, un test à blanc sans catalyseur est réalisé dans les mêmes conditions et pour lequel on n'observe aucune évolution de la concentration en molécule à oxyder au cours du temps.

EXEMPLE 11

On utilise dans le test qui a été décrit ci-dessus le catalyseur selon l'exemple 1

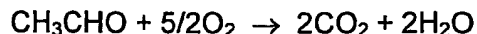
On donne dans le tableau 8 ci-dessous, les résultats obtenus à température ambiante pour la conversion de 200 vpm d'acétaldéhyde.

Tableau 8

Temps (min)	Conv. CH_3CHO
0	0
8	65
23	86
38	95
53	100

Ces données montrent que 200 vpm d'acétaldéhyde sont convertis totalement en moins de 1h de réaction.

L'analyse chromatographique permet de vérifier que les quantités de CO₂ et H₂O produites correspondent bien à une réaction d'oxydation totale qui conduit à l'élimination de l'acétaldéhyde selon :



5

EXEMPLE 12

On utilise dans le test qui a été décrit ci-dessus le catalyseur selon l'exemple 1

On donne dans le tableau 9 ci-dessous, les résultats obtenus à température ambiante pour la conversion de 200 vpm de méthanol.

10

Tableau 9

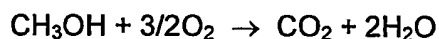
Temps (min)	Conv. CH ₃ OH
0	0
11	38
36	48
74	55
182	67
1157	91

Ces données montrent que 200 vpm de méthanol sont convertis à plus de 90% en 20h de réaction.

15

L'analyse chromatographique permet de vérifier que les quantités de CO₂ et H₂O produites correspondent bien à une réaction d'oxydation totale qui conduit à l'élimination du méthanol selon :

20



EXEMPLE 13

On utilise dans le test qui a été décrit ci-dessus le catalyseur selon l'exemple 1.

On donne dans le tableau 10 ci-dessous, les résultats obtenus à température ambiante pour la conversion de 200 vpm d'éthanol.

25

Tableau 10

Temps (min)	Conv. $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{SH}$
0	0
10	62
25	75
55	90
85	94
115	96

- 5 Ces données montrent que 200 vpm d'éthanethiol sont convertis à plus de 70% après 1h de réaction.

L'analyse de la phase gazeuse avec un tube de Draeger dioxyde de soufre SO_2 à $t=50$ min montre que plus de 100 vpm de SO_2 sont présents dans l'enceinte. L'évolution des concentrations en CO_2 , H_2O et la présence de

10 SO_2 permet d'attribuer la disparition de l'éthanethiol à son oxydation partielle.

EXEMPLE 14

On utilise dans le test qui a été décrit ci-dessus le catalyseur selon l'exemple 1.

- 15 On donne dans le tableau 11 ci-dessous, les résultats obtenus à température ambiante pour la conversion de l'acide valérique.

Tableau 11

Injection 200 vpm $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_3\text{CO}_2\text{H}$	Temps (min)	Concentration $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_3\text{CO}_2\text{H}$ (vpm)
1 ^{ère} injection	0	200
	11	13
	27	0
2 ^{ème} injection	54	0
	64	44
	80	20
	96	3

20

Ces données montrent que chacune des injections de 200 vpm d'acide valérique sont convertis en moins de 60 minutes.

L'analyse de la phase gazeuse montre qu'au bilan 400 vpm d'acide valérique sont convertis et qu'il se forme 200 vpm de CO₂ et 1000 vpm de H₂O. L'évolution des concentrations en CO₂, H₂O et acide valérique permet d'attribuer la disparition de l'acide valérique à son oxydation partielle.

5

EXEMPLE 15

On utilise dans le test qui a été décrit ci-dessus le catalyseur selon l'exemple 1.

On donne dans le tableau 12 ci-dessous, les résultats obtenus à température ambiante pour la conversion de 200 vpm de triméthylamine.

10

Tableau 12

Temps (min)	Conv. (CH ₃) ₃ N
0	0
6	74
21	82
48	83
90	90

15

Ces données montrent que 200 vpm de triméthylamine sont convertis à plus de 80% après 30 min de réaction.

L'analyse de la phase gazeuse montre qu'il se forme également 50 vpm de CO₂ et 1000 vpm de H₂O. L'évolution des concentrations en CO₂, H₂O et acide valérique permet d'attribuer la disparition de la triméthylamine à son oxydation partielle.

20

REVENDICATIONS

- 5 1- Composition à base d'or sur un support à base d'au moins un oxyde réductible, caractérisée en ce que sa teneur en halogène exprimée par le rapport molaire halogène/or est d'au plus 0,05, en ce que l'or se présente sous forme de particules de taille d'au plus 10 nm et en ce qu'elle a subi un traitement de réduction, étant exclues les compositions avec des supports
- 10 dans lesquels le seul ou les seuls oxydes réductibles sont l'oxyde de cérium, l'oxyde de cérium en combinaison avec l'oxyde de zirconium, l'oxyde de cérium en combinaison avec l'oxyde de praséodyme, l'oxyde de cérium en combinaison avec de l'oxyde de titane ou de l'oxyde d'étain dans une proportion atomique Ti/Ce ou Sn/Ce inférieure à 50%.
- 15 2- Composition selon la revendication 1, caractérisée en ce que le support est à base d'au moins un oxyde choisi parmi l'oxyde de titane, l'oxyde de manganèse, l'oxyde ferrique ou l'oxyde d'étain.
- 20 3- Composition selon la revendication 1 ou 2, caractérisée en ce que sa teneur en halogène est d'au plus 0,04 et plus particulièrement d'au plus 0,025.
- 4- Composition selon l'une des revendications précédentes, caractérisée en ce que l'or se présente sous forme de particules de taille d'au plus 3 nm.
- 25 5- Composition selon l'une des revendications précédentes, caractérisée en ce que l'halogène est le chlore.
- 6- Composition selon l'une des revendications précédentes, caractérisée en ce que la teneur en or est d'au plus 5%, plus particulièrement d'au plus 1%.
- 30 7- Composition selon l'une des revendications précédentes, caractérisée en ce qu'elle comprend en outre au moins un autre élément métallique choisi parmi l'argent, le platine, le palladium et le cuivre.
- 35 8- Composition selon la revendication 7, caractérisée en ce que l'autre élément métallique précité est présent dans une quantité d'au plus 400%, plus particulièrement comprise entre 5% et 50%, par rapport à l'or.

9- Procédé de préparation d'une composition selon l'une des revendications précédentes, caractérisé en ce qu'il comporte les étapes suivantes :

- on met en contact un composé à base d'au moins un oxyde réductible et un composé à base d'un halogénure d'or et, le cas échéant un composé à base d'argent, de platine, de palladium ou de cuivre, en formant une suspension de ces composés, le pH du milieu ainsi formé étant fixé à une valeur d'au moins 8;
 - on sépare le solide du milieu réactionnel;
 - on lave le solide avec une solution basique;
- le procédé comprenant en outre un traitement de réduction soit avant, soit après l'étape précitée de lavage.

- 10- Procédé selon la revendication 9, caractérisé en ce que le pH du milieu formé est maintenu à la valeur d'au moins 8 lors de la formation de la suspension du composé à base d'au moins un oxyde réductible et du composé à base de l'halogénure d'or, et éventuellement du composé à base d'argent, de platine, de palladium ou de cuivre, par addition d'un composé basique.

20

11- Procédé selon la revendication 9 ou 10, caractérisé en ce que le solide obtenu est lavé avec une solution basique présentant un pH d'au moins 8, de préférence d'au moins 9.

- 12- Procédé de préparation d'une composition selon l'une des revendications 1 à 8, caractérisé en ce qu'il comporte les étapes suivantes :

- on dépose de l'or et, le cas échéant de l'argent, du platine, du palladium ou du cuivre sur un composé à base d'au moins un oxyde réductible par imprégnation ou par échange ionique;
 - on lave le solide issu de l'étape précédente avec une solution basique présentant un pH d'au moins 10;
- le procédé comprenant en outre un traitement de réduction soit avant, soit après l'étape précitée de lavage.

- 13- Procédé selon l'une des revendications 9 à 12, caractérisé en ce que le traitement de réduction se fait avec un gaz réducteur à une température d'au plus 200°C, de préférence d'au plus 180°C.

- 14- Procédé selon l'une des revendications 9 à 13, caractérisé en ce qu'on soumet le solide obtenu après le traitement de réduction à une calcination à une température d'au plus 250°C.
- 5 15- Procédé d'oxydation du monoxyde de carbone, caractérisé en ce qu'on utilise, à titre de catalyseur, une composition selon l'une des revendications 1 à 8 ou une composition obtenue par le procédé selon l'une des revendications 9 à 14.
- 10 16- Procédé selon la revendication 15, caractérisé en ce qu'il est mis en œuvre pour le traitement d'une fumée de cigarette, dans la réaction de conversion du gaz à l'eau (water gas shift), dans le traitement des gaz de réformage (PROX).
- 15 17- Procédé de purification de l'air, cet air contenant au moins un composé du type monoxyde de carbone, éthylène, aldéhyde, amine, mercaptan, ozone, du type des composés organiques volatils ou des polluants atmosphériques et du type composés malodorants, caractérisé en ce qu'on met en contact l'air avec
20 une composition selon l'une des revendications 1 à 8 ou une composition obtenue par le procédé selon l'une des revendications 9 à 14.
- 18- Filtre pour cigarette, caractérisé en ce qu'il contient une composition selon l'une des revendications 1 à 8 ou une composition obtenue par le procédé selon l'une des revendications 9 à 14.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/FR2005/000377

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 7 B01J23/52 B01J23/66 B01J35/00 C01B3/16 C01B3/58
B01D53/86

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 B01J

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, COMPENDEX, INSPEC

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	CHEN Y-J ET AL: "Deposition of Highly Dispersed Gold on Alumina Support" JOURNAL OF CATALYSIS, ACADEMIC PRESS, DULUTH, MN, US, vol. 200, no. 1, 15 May 2001 (2001-05-15), pages 59-68, XP004432551 ISSN: 0021-9517	1-17
Y	abstract * 2.1. Catalyst preparation * * 3.3. Catalytic Activity at 273K *table 1	18
Y	US 5 446 003 A (AUGUSTINE ROBERT L ET AL) 29 August 1995 (1995-08-29) column 3, line 7 - line 26 column 4 ----- -/--	18

☒ Further documents are listed in the continuation of box C.☒ Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

15 June 2005

Date of mailing of the international search report

22/06/2005

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Veefkind, V

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/FR2005/000377

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	YUAN Y ET AL: "Supported Au Catalysts Prepared from Au Phosphine Complexes and As-Precipitated Metal Hydroxides: Characterization and Low-Temperature CO Oxidation" JOURNAL OF CATALYSIS, ACADEMIC PRESS, DULUTH, MN, US, vol. 170, no. 1, August 1997 (1997-08), pages 191-199, XP004465662 ISSN: 0021-9517 the whole document	1-18
X	SCHIMPF ET AL.: "Supported gold nanoparticles: in-depth catalyst characterization and application in hydrogenation and oxidation reactions" CATALYSIS TODAY, 'Online! vol. 72, 2002, pages 63-78, XP002298750 Retrieved from the Internet: URL:http://www.sciencedirect.com/science/journal/09205861> 'retrieved on 2004-09-30! * 2.1. Preparation of Catalysts *tables 1,2	1-17
A	MARGITFALVI ET AL.: "Au/MgO catalysts modified with ascorbic acid for low temperature CO oxidation" CATALYSIS TODAY, 'Online! vol. 72, 2002, pages 157-169, XP002298751 Retrieved from the Internet: URL:http://www.sciencedirect.com/science/journal/09205861> 'retrieved on 2004-09-30! page 157 2.2.5 page 162, column 1; table 1	1-17
A	HARUTA M: "Size- and support-dependency in hte catalysis of gold" CATALYSIS TODAY, 'Online! vol. 36, 1997, pages 153-166, XP002298752 Retrieved from the Internet: URL:http://www.sciencedirect.com/science/journal/09205861> 'retrieved on 2004-09-30! page 155, column 2 - page 156; figure 1 page 158 - page 160	1-18
A	EP 1 040 870 A (TOYODA CHUO KENKYUSHO KK) 4 October 2000 (2000-10-04) paragraphs '0048! - '0053!; example 24	1-13,16
	-/-	

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No
PCT/FR2005/000377

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	OH H-S ET AL: "Selective Catalytic Oxidation of CO: Effect of Chloride on Supported Au Catalysts" JOURNAL OF CATALYSIS, ACADEMIC PRESS, DULUTH, MN, US, vol. 210, no. 2, 10 September 2002 (2002-09-10), pages 375-386, XP004468936 ISSN: 0021-9517 abstract table 2	1-18
A	----- HARUTA M ET AL: "Advances in the catalysis of Au nanoparticles" APPLIED CATALYSIS A: GENERAL, ELSEVIER SCIENCE, AMSTERDAM, NL, vol. 222, no. 1-2, 20 December 2001 (2001-12-20), pages 427-437, XP004330970 ISSN: 0926-860X * Conclusions *	14-18
A	----- HARUTA M ET AL: "LOW-TEMPERATURE OXIDATION OF CO OVER GOLD SUPPORTED ON TiO ₂ , ALPHA-Fe ₂ O ₃ , AND CO ₃ O ₄ " JOURNAL OF CATALYSIS, ACADEMIC PRESS, DULUTH, MN, US, vol. 144, 1993, pages 175-192, XP001031043 ISSN: 0021-9517 page 189, column 1	1-17
A	----- GUCZI ET AL.: "Effect of treatments on gold nanoparticles" CATALYSIS TODAY, 'Online! vol. 72, 2002, pages 101-105, XP002298753 Retrieved from the Internet: URL: http://www.sciencedirect.com/science/journal/09205861 > 'retrieved on 2004-09-30! * 1. Introduction * * 4. Conclusions *table 1	1-17
A	----- LIN S D ET AL.: "Low temperature CO oxidation over Au/TiO ₂ and Au/SiO ₂ catalysts" CATALYSIS LETTERS, vol. 17, 1993, pages 245-262, XP002298754 * 2. Experimental *table 1 ----- -/-	1

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/FR2005/000377

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	<p>GRISEL ET AL.: "oxidation of CO over Au/MO/Al₂O₃ multi-component catalysts in a hydrogen-rich environment" CATALYSIS TODAY, 'Online! vol. 72, 2002, pages 123-132, XP002298755 Retrieved from the Internet: URL:http://www.sciencedirect.com/science/journal/09205861> 'retrieved on 2004-09-30! the whole document</p> <p>-----</p>	16

Information on patent family members

International Application No

PCT/FR2005/000377

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 5446003	A	29-08-1995	NONE	
EP 1040870	A	04-10-2000	EP 1040870 A2	04-10-2000
			JP 2001187343 A	10-07-2001
			US 6492298 B1	10-12-2002

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande internationale No

PCT/FR2005/000377

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE CIB 7 B01J23/52 B01J23/66 B01J35/00 C01B3/16 C01B3/58 B01D53/86		
Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB		
B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement) CIB 7 B01J		
Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où ces documents relèvent des domaines sur lesquels a porté la recherche		
Base de données électronique consultée au cours de la recherche internationale (nom de la base de données, et si réalisable, termes de recherche utilisés) EPO-Internal, COMPENDEX, INSPEC		
C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS		
Catégorie *	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
X	CHEN Y-J ET AL: "Deposition of Highly Dispersed Gold on Alumina Support" JOURNAL OF CATALYSIS, ACADEMIC PRESS, DULUTH, MN, US, vol. 200, no. 1, 15 mai 2001 (2001-05-15), pages 59-68, XP004432551 ISSN: 0021-9517	1-17
Y	abrégé * 2.1. Catalyst preparation * * 3.3. Catalytic Activity at 273K *tableau 1	18
Y	US 5 446 003 A (AUGUSTINE ROBERT L ET AL) 29 août 1995 (1995-08-29) colonne 3, ligne 7 - ligne 26 colonne 4 ----- -/-	18
<input checked="" type="checkbox"/> Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents <input checked="" type="checkbox"/> Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe		
* Catégories spéciales de documents cités: "A" document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent "E" document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date "L" document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée) "O" document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens "P" document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée "T" document ultérieur publié après la date de dépôt international ou la date de priorité et n'appartenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention "X" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément "Y" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier "&" document qui fait partie de la même famille de brevets		
Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée		Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale
15 juin 2005		22/06/2005
Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31-70) 340-3016		Fonctionnaire autorisé Veefkind, V

C.(suite) DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Catégorie	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
X	YUAN Y ET AL: "Supported Au Catalysts Prepared from Au Phosphine Complexes and As-Precipitated Metal Hydroxides: Characterization and Low-Temperature CO Oxidation" JOURNAL OF CATALYSIS, ACADEMIC PRESS, DULUTH, MN, US, vol. 170, no. 1, août 1997 (1997-08), pages 191-199, XP004465662 ISSN: 0021-9517 le document en entier -----	1-18
X	SCHIMPF ET AL.: "Supported gold nanoparticles: in-depth catalyst characterization and application in hydrogenation and oxidation reactions" CATALYSIS TODAY, 'Online! vol. 72, 2002, pages 63-78, XP002298750 Extrait de l'Internet: URL:http://www.sciencedirect.com/science/journal/09205861> 'extrait le 2004-09-30! * 2.1. Preparation of Catalysts *tableaux 1,2 -----	1-17
A	MARGITFALVI ET AL.: "Au/MgO catalysts modified with ascorbic acid for low temperature CO oxidation" CATALYSIS TODAY, 'Online! vol. 72, 2002, pages 157-169, XP002298751 Extrait de l'Internet: URL:http://www.sciencedirect.com/science/journal/09205861> 'extrait le 2004-09-30! page 157 2.2.5 page 162, colonne 1; tableau 1 -----	1-17
A	HARUTA M: "Size- and support-dependency in hte catalysis of gold" CATALYSIS TODAY, 'Online! vol. 36, 1997, pages 153-166, XP002298752 Extrait de l'Internet: URL:http://www.sciencedirect.com/science/journal/09205861> 'extrait le 2004-09-30! page 155, colonne 2 - page 156; figure 1 page 158 - page 160 -----	1-18
A	EP 1 040 870 A (TOYODA CHUO KENKYUSHO KK) 4 octobre 2000 (2000-10-04) alinéas '0048! - '0053!; exemple 24 ----- -/--	1-13,16

C.(suite) DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS		
Catégorie	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
A	OH H-S ET AL: "Selective Catalytic Oxidation of CO: Effect of Chloride on Supported Au Catalysts" JOURNAL OF CATALYSIS, ACADEMIC PRESS, DULUTH, MN, US, vol. 210, no. 2, 10 septembre 2002 (2002-09-10), pages 375-386, XP004468936 ISSN: 0021-9517 abrégé tableau 2	1-18
A	HARUTA M ET AL: "Advances in the catalysis of Au nanoparticles" APPLIED CATALYSIS A: GENERAL, ELSEVIER SCIENCE, AMSTERDAM, NL, vol. 222, no. 1-2, 20 décembre 2001 (2001-12-20), pages 427-437, XP004330970 ISSN: 0926-860X * Conclusions *	14-18
A	HARUTA M ET AL: "LOW-TEMPERATURE OXIDATION OF CO OVER GOLD SUPPORTED ON TiO ₂ , ALPHA-Fe ₂ O ₃ , AND CO ₃ O ₄ " JOURNAL OF CATALYSIS, ACADEMIC PRESS, DULUTH, MN, US, vol. 144, 1993, pages 175-192, XP001031043 ISSN: 0021-9517 page 189, colonne 1	1-17
A	GUCCI ET AL.: "Effect of treatments on gold nanoparticles" CATALYSIS TODAY, 'Online! vol. 72, 2002, pages 101-105, XP002298753 Extrait de l'Internet: URL: http://www.sciencedirect.com/science/journal/09205861 'extrait le 2004-09-30! * 1. Introduction * * 4. Conclusions *tableau 1	1-17
A	LIN S D ET AL.: "Low temperature CO oxidation over Au/TiO ₂ and Au/SiO ₂ catalysts" CATALYSIS LETTERS, vol. 17, 1993, pages 245-262, XP002298754 * 2. Experimental *tableau 1	1

-/--

C.(suite) DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS		
Catégorie	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
A	<p>GRISEL ET AL.: "oxidation of CO over Au/MO/Al₂O₃ multi-component catalysts in a hydrogen-rich environment" CATALYSIS TODAY, 'Online! vol. 72, 2002, pages 123-132, XP002298755</p> <p>Extrait de l'Internet: URL: http://www.sciencedirect.com/science/journal/09205861 > 'extrait le 2004-09-30! le document en entier</p> <p>-----</p>	16

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

Demande Internationale No

PCT/FR2005/000377

Document brevet cité au rapport de recherche		Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
US 5446003	A	29-08-1995	AUCUN	
EP 1040870	A	04-10-2000	EP 1040870 A2	04-10-2000
			JP 2001187343 A	10-07-2001
			US 6492298 B1	10-12-2002

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☐ FADED TEXT OR DRAWING
- ☒ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☐ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.